



PCT : WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C09D 5/44	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/10057 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. April 1996 (04.04.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03648 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. September 1995 (16.09.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 34 593.3 28. September 1994 (28.09.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAF- TUNG [DE/DE]; Christbusch 25, D-42285 Wuppertal (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLUM, Joachim [DE/DE]; Überfelder Strasse 8, D-42855 Remscheid (DE). KÜHHIRT, Walter [DE/DE]; Ackerstrasse 16, D-42857 Remscheid (DE). KIMPEL, Matthias [DE/DE]; Westfalendamm 6, D-58332 Schwelm (DE). KLEIN, Klausjörg [DE/DE]; Richard-Strauss-Allee 33, D-42289 Wuppertal (DE). (74) Anwalt: HRABAL, Ulrich; Türk Gille Hrabal Leifert, Bruckn- erstrasse 20, D-40593 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, CZ, JP, KR, MX, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING A COATING WHICH PROTECTS AGAINST CORROSION AND HAS GOOD ADHESION, AND THE WORKPIECES THUS OBTAINED		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER KORROSIONSSCHÜTZENDEN, GUT HAFTENDEN LACKIERUNG UND DIE DABEI ERHALTENEN WERKSTÜCKE		
(57) Abstract		
<p>An environmentally-friendly process for coating metal substrates is disclosed. The metal substrate undergoes a preliminary phosphating treatment followed by a subsequent passivating treatment; the phosphating is done with a phosphating solution containing no nickel and/or the passivating treatment is carried out in the absence of hexavalent chromium. The metal substrate which has been thus treated undergoes electrophoretic dipcoating using an electro-dip coating containing bismuth lactate and/or bismuth dimethylol propionate but no tin.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Beschrieben wird ein umweltfreundliches Verfahren zur Lackierung von metallischen Substraten bei dem man das metallische Substrat einer Phosphatierungs-Vorbehandlung und anschließend einer Passivierungs-Nachbehandlung unterzieht, wobei man die Phosphatierung mit einer Phosphatierungslosung, die frei von Nickel ist und/oder wobei man die Passivierung in Abwesenheit von sechswertigem Chrom durchführt. An dem so behandelten Metallsubstrat wird eine elektrophoretische Tauchlackierung durchgeführt, wobei man einen Elektrotauchlack verwendet, der Wismutlactat und/oder Wismutdimethylolpropionat enthält und der frei von Zinn ist.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LJ	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

5

Verfahren zur Herstellung einer korrosionsschützenden, gut haftenden
Lackierung und die dabei erhaltenen Werkstücke

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von metallischen Substraten sowie die dabei erhaltenen Werkstücke.

15

Die Vorbehandlung metallischer Substrate für eine elektrophoretisch zu applizierende Tauchlackierung besteht, wenn ein hervorragender Korrosionsschutz erwünscht ist und eine gute Substrathaftung der durch elektrophoretische Abscheidung erzeugten Lackschicht erreicht werden soll, aus einer Phosphatierung und einer passivierenden Nachspülung. Auf diese Oberfläche wird dann der Elektrotauchlacküberzug appliziert und eingebrannt.

20

In der Automobilserienlackierung hat es sich beispielsweise durchgesetzt, daß die gereinigten Rohkarossen aus verzinktem oder unverzinktem Stahl zunächst phosphatiert und anschließend mit einer passivierenden Nachspülung versehen werden, bevor durch kathodische Abscheidung ein sogenannter kathodischer Tauchlack (KTL) als Grundierungsschicht aufgebracht wird (vgl. Glasurit-Handbuch der Lacke und Farben, S. 454 ff., 11. Auflage, 1984, Curt R. Vincentz Verlag Hannover). Dabei ist der Passivierungsschritt ein notwendiger Verfahrensbestandteil.

25

30

35

Dieses bis heute so betriebene, prinzipielle Verfahren ist in den vergangenen Jahren sowohl hinsichtlich der Zusammensetzung von Phosphatierungs- und Passivierungsmaterialien als auch des KTL-Materials ständig verbessert worden. Beispielsweise sind Phosphatierungs- und Passivierungsmaterialien hinsichtlich ihrer technologischen Eigenschaften sowie auch unter ökologischen Gesichtspunkten weiterentwickelt worden, wie Horst Gehmecker in JOT, Heft 5, 1992, S. 42 bis 46 beschreibt.

Als Phosphatierungsvarianten sind beispielsweise die

Eisenphosphatierung, Zinkphosphatierung, Niedrigzinkphosphatierung, Triktionphosphatierung, mangan-dotierte Phosphatierung, nickelfreie Phosphatierung und die nitritfreie Phosphatierung bekannt geworden, wie die umfangreiche Patentliteratur belegt. Dabei haben sich
5 Phosphatierungslösungen mit einem Gehalt an Nickelionen als besonders vorteilhaft erwiesen. Handelsprodukte für die Phosphatierung werden beispielsweise von der Firma Henkel unter dem Namen Granodine[®] vertrieben, z.B. Granodine 950 als Triktionssystem, Granodine 1990 als nitritfreies Triktionssystem oder Granodine 2700 als nickelfreies
10 Triktionssystem.

Bei der Suche nach ökologisch und gesundheitlich unbedenklicheren Alternativen zu den ursprünglichen und auch heute noch gebräuchlichen chromathaltigen Passivierungslösungen wurden Erfolge erzielt, wie z.B. die Patentliteratur beweist. Beispiele dafür sind Passivierungslösungen
15 auf Zirkonfluorid- oder organischer Basis. So vertreibt beispielsweise die Firma Henkel Produkte für die Passivierung unter dem Namen Deoxylyte[®], z.B. Deoxylyte 41 als Chromatsystem, Deoxylyte 54 NC als Zirkonfluoridsystem oder Deoxylyte 80 als System auf organischer Basis.

20 Beste Korrosionsschutzergebnisse werden nach heutigem Stand der Technik erhalten durch Kombination einer nickelhaltigen Phosphatierung gefolgt von einer chromathaltigen Passivierung als Vorbehandlung vor der Elektrotauchlackierung.

25 Elektrotauchlacke sind in großer Vielfalt bekannt. Sie enthalten im allgemeinen Vernetzungskatalysatoren, besonders in Form von Schwermetallverbindungen. In der Praxis haben insbesondere Blei- oder Zinnkatalysatoren Gebrauch gefunden. In neuerer Zeit sind auch
30 bleifreie Elektrotauchlacke bekannt geworden, die jedoch hinsichtlich ihres Korrosionsschutzes verbesserungsbedürftig sind.

In der EP-A-0 138 193 wird die Verwendung von Salzen, speziell der Acetate, vorzugsweise zweiwertiger Metalle zur Verbesserung der
35 Löslichkeit von Polymeren beschrieben. Als Metall wird unter anderem Wismut erwähnt. Verbesserte Lackfilmeigenschaften werden nicht beschrieben.

Die WO 93/24578 beschreibt durch Umesterung und/oder Umamidierung und/oder Umurethanisierung und/oder durch Reaktion endständiger Doppelbindungen vernetzbare KTL-Bindemittel, die Wismutsalze von aliphatischen Hydroxycarbonsäuren als ökologisch unbedenkliche Katalysatoren enthalten.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines elektrophoretisch lackierten metallischen Substrats bereitzustellen, das einen hervorragenden Korrosionsschutz und eine ausgezeichnete Substrathaftung gewährleistet, und bei dem der Einsatz toxischer Bestandteile weitgehend vermieden werden kann.

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe überraschenderweise durch ein Verfahren zur Lackierung von metallischen Substraten durch Phosphatierungsbehandlung und elektrophoretische Tauchlackierung gelöst werden kann, das einen Gegenstand der Erfindung darstellt und das dadurch gekennzeichnet ist,

- daß man das metallische Substrat einer Phosphatierungsvorbehandlung und anschließend einer Passivierungs-Nachbehandlung unterzieht, wobei man die Phosphatierung mit einer Phosphatierungslösung, die frei von Nickel ist und/oder wobei man die Passivierung in Abwesenheit von sechswertigem Chrom durchführt, und

- daß man eine elektrophoretische Tauchlackierung des so behandelten Metallsubstrats durchführt, wobei man einen Elektrotauchlack verwendet, der Wismutlactat und/oder Wismutdimethylolpropionat enthält und frei von Zinnverbindungen ist.

Ferner betrifft die Erfindung die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Substrate.

Als metallische Substrate können Teile aus sämtlichen üblichen Metallen, beispielsweise die in der Automobilindustrie üblichen Metallteile eingesetzt werden. Beispiele sind Bauteile aus Aluminium, Magnesium oder deren Legierungen und insbesondere Stahl,

z.B. unverzinkt oder mit Reinzink, Zink-Nickel-Legierung oder Zink-Eisen-Legierung verzinkt. Die verschiedenen Substrate können gemeinschaftlich an einem Werkstück vorhanden sein (Gemischtbauweise).

5 Ebenso können bereits vorbeschichtete Metallteile oder Kunststoffteile an dem Werkstück vorhanden sein, die das erfindungsgemäße Verfahren unverändert durchlaufen, d.h. auf deren Oberfläche während des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere keine Elektrotauchlackschicht abgeschieden wird.

10 Für das erfindungsgemäße Verfahren können an sich bekannte Phosphatierungslösungen eingesetzt werden. Es können beispielsweise solche verwendet werden, wie sie Horst Gehmecker in JOT, Heft 5, 1992, S. 42 bis 46 beschreibt. Es handelt sich beispielsweise um Zink-,
15 Mangan-, Eisen- und/oder Nickel-haltige Phosphatierungsmaterialien. Im Stand der Technik haben sich in der industriellen Praxis Phosphatierungslösungen mit einem Gehalt an Nickelionen als besonders vorteilhaft erwiesen. Im Rahmen der Erfindung hat es sich jedoch gezeigt, daß der Einsatz von toxischem Nickel vermieden werden kann, da
20 er keine über die Verwendung der Wismutlactat und/oder Wismutdimethylolpropionat enthaltenden Elektrotauchlacke hinausgehenden Vorteile bringt.

25 Im erfindungsgemäßen Verfahren ist es bevorzugt zur Phosphatierung eine nicht nur nickelfreie, sondern bevorzugt auch kupferfreie Phosphatierungslösung zu verwenden.

30 Die Phosphatierungsschichten können in üblicher Weise, z.B. im Spritz- oder im Tauchverfahren aufgebracht werden. Aus diesen Lösungen wird auf der Oberfläche des Metallsubstrats eine dünne Schicht an Phosphatkristallen abgeschieden. Diese soll möglichst dicht und feinkörnig sein.

35 Anschließend erfolgt eine Nachbehandlung der Phosphatierungsschicht. Dies kann unter Verwendung üblicher bekannter Passivierungsmaterialien und -methoden erfolgen.

Beispiele für bekannte Passivierungsmaterialien sind die eingangs zum Stand der Technik erwähnten. Bevorzugt werden dabei die von Verbindungen des sechswertigen Chroms freien Materialien verwendet. Besonders bevorzugt wird die Nachbehandlung mit Materialien durchgeführt, wie in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 44 18 491.3 beschrieben. Zur Durchführung dieser Nachbehandlung werden phosphatierte Metallsubstrate nach der Phosphatierung und vor Aufbringung eines organischen Überzugs, z.B. eines Elektrottauchlacküberzugs mit einer wäßrigen Lösung behandelt, die 5 bis 10000 ppm gelöstes Titan, Vanadin, Molybdän, Silber, Zinn, Antimon und/oder eines oder mehrerer der Elemente der Ordnungszahlen 57 bis 83 in Form anorganischer und/oder organischer Verbindungen enthält.

Die Behandlung mit der wäßrigen Lösung kann beispielsweise im Spritz- oder im Tauchverfahren bei einer Einwirkdauer von beispielsweise zwischen 1 und 120 Sekunden durchgeführt werden. Im Fall kompliziert geformter Metallsubstrate, wie z.B. Automobilkarossen, ist das Tauchverfahren bevorzugt.

Das Verfahren gemäß P 44 18 491.3 kann stromlos durchgeführt werden, bevorzugt ist es jedoch, daß die phosphatierten Metallsubstrate nach der Phosphatierung und vor Aufbringung des Elektrottauchlacküberzugs mit der wäßrigen Lösung behandelt werden und während dieser Behandlung zusätzlich als Kathode in einem Gleichstromkreis geschaltet sind. Diese Verfahrensweise führt zusätzlich zu einer Entfernung störender Anionen aus der Phosphatschicht. Bevorzugt wird mit einer Gleichspannung im Bereich von 3 bis 100 V, bevorzugt 5 bis 50 V, gearbeitet, wobei Stromdichten von 0,1 bis 10 A/m² zum Einsatz kommen, wobei der Stromfluß während der gesamten Eintauchdauer bestehen kann oder der Strom nur während eines Teils der Eintauchdauer fließt. Dabei kann die Stromstärke während des Stromflusses konstant gehalten werden oder die Stromstärke wird variiert.

Als wäßrige Lösungen dienen solche, die 5 bis 10000 ppm, bevorzugt über 10 und unter 6000 ppm, gelöstes Titan, Vanadin, Molybdän, Silber, Zinn, Antimon und/oder Elemente der Ordnungszahlen 57 bis 83 in Form anorganischer und/oder organischer Verbindungen enthalten, berechnet

- als Element. Bevorzugt enthalten sie Titan, Vanadin, Molybdän, Silber und/oder Elemente der Ordnungszahlen 57 bis 83 mit Ausnahme von Quecksilber, Thallium und Blei. Besonders bevorzugt sind die Elemente der Ordnungszahlen 57 bis 83 enthalten mit Ausnahme von Quecksilber, Thallium und Blei, wobei Wismut am meisten bevorzugt ist. Die wäßrigen Lösungen können 5 bis 10000 ppm, bevorzugt zwischen 10 und 6000 ppm mehrerer der vorstehend genannten Elemente im Gemisch oder bevorzugt nur eines dieser Elemente in gelöster Form enthalten.
- 10 Die anorganischen und/oder organischen Verbindungen der vorstehend genannten Elemente sind gut wasserlöslich oder sie besitzen eine ausreichende Wasserlöslichkeit, um als Quelle zur Aufrechterhaltung einer Konzentration von 5 bis 10000 ppm der vorstehend genannten Elemente in den wäßrigen Lösungen eingesetzt werden zu können. In
- 15 diesem Fall liegen die in den wäßrigen Lösungen eingesetzten Verbindungen als feinverteilte kolloidale Lösung oder Dispersion vor und besitzen eine Depotwirkung für die entsprechenden Elemente.
- 20 Als anorganische oder organische Verbindungen sind anorganische oder organische Komplexverbindungen von Titan, Vanadin, Molybdän, Silber, Zinn, Antimon und/oder Elementen der Ordnungszahlen 57 bis 83 geeignet. Als Beispiel für einen chelatbildenden Liganden sei Acetylaceton genannt. Es sind jedoch auch andere Komplexbildner mit einer oder mehreren komplexbildenden Gruppe möglich. Bevorzugte anorganische oder
- 25 organische Verbindungen sind jedoch die entsprechenden Salze anorganischer oder bevorzugt organischer Säuren. Beispiele für Salze anorganischer Säuren sind Chloride, Sulfate und Nitrate. Als organische Säuren dienen beispielsweise Mono- oder Polycarbonsäuren, wie z.B. aromatische, araliphatische und aliphatische Mono- oder Dicarbonsäuren.
- 30 Bevorzugt sind die Salze von Monocarbonsäuren, wie beispielsweise die Benzoate, Formiate, Acetate, Propionate, Octoate, Neodekanoate. Als besonders geeignet haben sich die Salze von Hydroxycarbonsäuren und darunter die der aliphatischen Hydroxycarbonsäuren erwiesen. Beispiele hierfür sind die Salicylate, 4-Hydroxybenzoate, Lactate,
- 35 Dimethylolpropionate.

Wäßrige Medien, die 5 bis 10000 ppm, bevorzugt zwischen 10 und 6000

ppm, gelöstes Wismut enthalten, sind am meisten bevorzugt. Dazu wird Wismut bevorzugt in Form eines Salzes einer Mono- oder Polycarbonsäure eingesetzt. Beispiele für geeignete organische Carbonsäuren, von denen sich einsetzbare Wismutsalze ableiten, sind aromatische, araliphatische und aliphatische Mono- oder Dicarbonsäuren. Bevorzugt sind die Wismutsalze von organischen Monocarbonsäuren, insbesondere mit mehr als zwei C-Atomen, wie beispielsweise Wismutbenzoat, -propionat, -octoat, -neodekanoat. Besonders bevorzugt werden die Wismutsalze von Hydroxycarbonsäuren. Beispiele sind Wismutsalicylat, -4-hydroxybenzoat, -lactat, - dimethylolpropionat.

Erfindungsgemäß kann das Substrat nach dem Phosphatieren und Nachbehandeln beispielsweise getrocknet und der nachfolgenden Elektrotauchlackierung zugeführt werden.

Als Elektrotauchlacke können beim erfindungsgemäßen Verfahren an sich bekannte, an der Anode abscheidbare Elektrotauchlacke oder bevorzugt kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke verwendet werden, die frei von Zinnverbindungen sind und denen Wismutlactat und/oder Wismutdimethylolpropionat zugesetzt werden. Sie unterliegen keiner Beschränkung. Sie können die üblichen Additive und Katalysatoren enthalten. Eine bevorzugte Ausführungsform ist jedoch frei von Chrom- und/oder Bleiverbindungen. Es sollen umwelt- oder gesundheitsgefährdende Metallverbindungen vermieden werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Elektrotauchlacke sind wäßrige Überzugsmittel mit einem Festkörper von beispielsweise 10 - 20 Gew.-%. Dieser besteht aus üblichen Bindemitteln, die ionische oder in ionische Gruppen überführbare Substituenten sowie zur chemischen Vernetzung fähige Gruppen tragen, sowie gegebenenfalls Pigmenten und/oder Füllstoffen und weiteren Additiven. Die ionischen Gruppen können anionische oder in anionische Gruppen überführbare Gruppen, z.B. -COOH-Gruppen oder kationische oder in kationische Gruppe überführbare basische Gruppen, z.B. Amino-, Ammonium-, z.B. quartäre Ammonium-, Phosphonium- und/oder Sulfonium-Gruppen sein. Bevorzugt sind Bindemittel mit basischen Gruppen. Besonders bevorzugt sind stickstoffhaltige basische Gruppen, wie Aminogruppen. Diese Gruppen

können quarternisiert vorliegen oder sie werden mit einem üblichen Neutralisationsmittel, z.B. einer organischen Monocarbonsäure, wie z.B. Milchsäure, Ameisensäure, Essigsäure, wie dem Fachmann geläufig, in ionische Gruppen überführt.

5

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare anionische Gruppen enthaltende anodisch abscheidbare Elektrottauchlack-Bindemittel und Lacke (ATL) sind in der DE-A-28 24 418 beschrieben. Es handelt sich beispielsweise um Bindemittel auf Basis von Polyestern, Epoxidharzestern, Poly(meth)acrylaten, Maleinatölen oder Polybutadienölen mit einem Gewichtsmittel der Molmasse von beispielsweise 300 - 10000 und einer Säurezahl von 35 - 300 mg KOH/g. Die Bindemittel tragen -COOH, -SO₃H und/oder -PO₃H₂-Gruppen. Die Harze können nach Neutralisation von mindestens einem Teil der sauren Gruppen in die Wasserphase überführt werden. Die Lacke können auch übliche Vernetzer enthalten, z.B. Triazinharze, Vernetzer, die umesterungs- und/oder umamidierungsfähige Gruppen enthalten oder blockierte Polyisocyanate.

10

15

Bevorzugt sind jedoch kathodische Elektrottauchlacke (KTL) auf Basis kationischer bzw. basischer Bindemittel. Solche basischen Harze sind beispielsweise primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen enthaltende Harze, deren Aminzahlen z.B. bei 20 bis 250 mg KOH/g liegen. Das Gewichtsmittel der Molmasse (Mw) der Basisharze liegt bevorzugt bei 300 bis 10000. Beispiele für solche Basisharze sind Aminoacrylatharze, Aminoepoxidharze, Aminoepoxidharze mit endständigen Doppelbindungen, Aminoepoxidharze mit primären OH-Gruppen, Aminopolyurethanharze, aminogruppenhaltige Polybutadienharze oder modifizierte Epoxidharz-Kohlendioxid-Amin-Umsetzungsprodukte. Diese Basisharze können selbstvernetzend sein oder sie werden mit bekannten Vernetzern im Gemisch eingesetzt. Beispiele für solche Vernetzer sind Aminoplastharze, blockierte Polyisocyanate, Vernetzer mit endständigen Doppelbindungen, Polyepoxidverbindungen oder Vernetzer, die umesterungsfähige und/oder umamidierungsfähige Gruppen enthalten.

20

25

30

35

Beispiele für in kathodischen Tauchlack (KTL)-Bädern eingesetzte Basisharze und Vernetzer, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind in der EP-A-0 082 291, EP-A-0 234 395, EP-A-0 209 857, EP-A-0 227

975, EP-A-O 178 531, EP-A-O 333 327, EP-A-O 310 971, EP-A-O 456 270, US 3 922 253, EP-A-O 261 385, EP-A-O 245 786, DE 33 24 211, EP-A-O 414 199, EP-A-O 476 514 beschrieben. Diese Harze können allein oder im Gemisch eingesetzt werden.

5

Im erfindungsgemäßen Verfahren hat sich der Einsatz von KTL-Bädern gemäß EP-A-O 414 199 und solcher auf Basis von Bindemitteln gemäß EP-A-O 234 395 besonders bewährt.

10

Der Mengenanteil des Wismutlactats und/oder des Wismutdimethylolpropionats im erfindungsgemäß eingesetzten Elektrottauchlack beträgt bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.%, besonders bevorzugt 0,5 bis 3,0 Gew.-%, berechnet als Wismut und bezogen auf den Bindemittelfestkörper des Elektrottauchlackbades.

15

Die Einarbeitung des Wismutlactats und/oder des Wismutdimethylolpropionats in den Elektrottauchlack kann auf verschiedene Weise erfolgen. Beispielsweise kann die organische Wismutverbindung vor Zugabe wesentlicher Mengen von Wasser als Verdünnungsmittel der neutralisierten Bindemittellösung bei erhöhter Temperatur zugegeben und anschließend unter Rühren homogenisiert werden. Im Falle von durch Säuren neutralisierten Bindemitteln kann die Wismutverbindung beispielsweise bei 60 bis 80°C portionsweise zugegeben und anschließend unter Rühren, z.B. bei 60 bis 100°C, vorzugsweise bei 60 bis 70°C, mehrere Stunden, vorzugsweise 4 bis 8 Stunden homogenisiert werden. Bei Verwendung von Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Milchsäure oder Dimethylolpropionsäure, als Neutralisationsmittel für die Bindemittel kann alternativ auch mit den entsprechenden Mengen an Wismutoxid oder -hydroxid gearbeitet werden, wobei das entsprechende Wismutsalz in situ gebildet wird. Dabei wird vorteilhaft die Säuremenge gegenüber dem erstgenannten Verfahren um den zur Salzbildung notwendigen Anteil angepaßt.

20

25

30

35

Weiterhin ist die Einarbeitung der Wismutverbindungen in den Elektrottauchlack z.B. auch als Bestandteil von üblichen Pigmentpasten möglich. Ebenso können die Wismutverbindungen der Bindemitteldispersion oder dem Elektrottauchlack nachträglich zugesetzt werden. Es ist jedoch

darauf zu achten, daß eine gleichmäßige Verteilung im Elektrotauchlackbad vorliegt.

- 5 Zusätzlich zu den Basisharzen und gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer sowie dem erfindungswesentlichen Anteil an Wismutlactat und/oder Wismutdimethylolpropionat kann das Elektrotauchlack (ETL)-Überzugsmittel Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Additive enthalten. Als Pigmente kommen die üblichen anorganischen und/oder organischen Pigmente in Frage. Beispiele sind Ruß, Titandioxid, 10 Eisenoxid, Kaolin, Talkum oder Siliciumdioxid. Es ist auch möglich, übliche Korrosionsschutzpigmente zu verwenden. Beispiele dafür sind Zinkphosphat, Bleisilikat oder organische Korrosionsinhibitoren. Die Art und Menge der Pigmente richtet sich nach dem Verwendungszweck der Überzugsmittel. Sollen klare Überzüge erhalten werden, so werden keine 15 oder nur transparente Pigmente, wie z.B. mikronisiertes Titandioxid oder Siliciumdioxid eingesetzt. Sollen deckende Überzüge appliziert werden, so sind bevorzugt farbgebende Pigmente im Elektrotauchlackbad enthalten.
- 20 Die Pigmente können zu Pigmentpasten dispergiert werden, z.B. unter Verwendung von bekannten Pastenharzen. Solche Harze sind dem Fachmann geläufig. Beispiele für in KTL-Bädern verwendbare Pastenharze sind in der EP-A-0 183 025 und in der EP-A-0 469 497 beschrieben.
- 25 Als Additive sind die üblichen Additive für ETL-Überzugsmittel möglich. Beispiele dafür sind Netzmittel, Neutralisationsmittel, Verlaufsmittel, Katalysatoren, Antischaummittel sowie übliche in Überzugsmitteln verwendete Lösemittel.
- 30 Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird das metallische Substrat gereinigt und danach einer bevorzugt nickelfreien und besonders bevorzugt nickel- und kupferfreien Phosphatierungsvorbehandlung unterzogen. Die sich anschließende Nachbehandlung vermeidet bevorzugt 35 die Verwendung von Materialien, die Verbindungen des sechswertigen Chroms enthalten. Derartige phosphatierte und nachbehandelte Bleche für Versuchszwecke sind handelsüblich und werden z.B. von der Firma Chemetall vertrieben.

Das phosphatierte und nachbehandelte Substrat kann danach getrocknet werden, oder es wird direkt der Elektrotauchlackierung unterzogen. Nach der Beschichtung mit dem wismuthaltigen Elektrotauchlack wird der Überzug durch Einbrennen vernetzt. Bei Verwendung der erfindungsgemäß aufgetragenen Lackierung als Grundierung, können Folgeschichten aufgebracht werden.

Man erhält nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Lackschicht mit ausgezeichneter Haftung zum Untergrund und hervorragendem Korrosionsschutz. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet den Vorteil den Einsatz toxischer Metallverbindungen zu vermeiden. Bei bisherigen Verfahren war es üblich und notwendig zur Erzielung maximaler Korrosionsschutzeigenschaften die Phosphatierung in Anwesenheit von Nickelverbindungen durchzuführen und die Nachbehandlung möglichst in Anwesenheit von Chrom(VI)-Verbindungen durchzuführen. Durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise läßt sich der Einsatz von Nickelverbindungen im Phosphatierungsmittel vermeiden, wobei die Nachbehandlung in Anwesenheit von Chrom(VI) oder aber bevorzugt auch in Abwesenheit von Chrom(VI) durchgeführt werden kann. Andererseits ist es auch möglich erfindungsgemäß nur den Chrom(VI)-Gehalt zu reduzieren, wobei beispielsweise die Phosphatierung in Anwesenheit von Nickelverbindungen, die Nachbehandlung aber in Abwesenheit von Chrom(VI)-Verbindungen durchgeführt wird. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit daß erfindungsgemäß sowohl Phosphatierungsmittel, Nachbehandlungsmittel als auch Elektrotauchlack frei von umweltgefährdenden Metallverbindungen, wie Chrom(VI)-, Blei-, Nickel- oder Kupferverbindungen sind.

Beispiel 1

(Herstellung der Wismutsalze):

Deionisiertes Wasser und Säure werden vorgelegt und auf 70°C erwärmt. Unter Rühren wird handelsübliches Wismutoxid (Bi_2O_3) portionsweise zugegeben. Nach weiteren 6 Stunden Rühren bei 70°C wird der Ansatz auf ca. 20°C gekühlt und 12 Stunden ohne Rühren belassen. Schließlich wird der Niederschlag abfiltriert, mit wenig Wasser und Ethanol gewaschen

12

und bei einer Temperatur von 40 - 60°C getrocknet.

Folgende Salze werden unter Verwendung der angegebenen Mengenanteile hergestellt:

5

Wismutlactat: 466 Teile (1 Mol) Wismutoxid +
901 Teile (7 Mol) Milchsäure 70 % in Wasser

10

Wismutdimethyl-
lolpropionat: 466 Teile (1 Mol) Wismutoxid +
938 Teile (7 Mol) Dimethylolpropionsäure +
2154 Teile Wasser

15

Beispiel 2

(Herstellung eines Elektrotauchlacks):

20

25

30

35

- a) 570 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A (Epoxidäquivalent 190) und 317 g Methoxypropanol werden auf 60°C erwärmt, innerhalb von 2 Stunden mit einer Mischung aus 116 g Ethylhexylamin und 163 g eines polymeren Amins (siehe unten) versetzt und bis zu einem MEQ-Wert von 2,06 reagiert. Anschließend werden 1330 g einer 75 %igen Lösung eines Bisphenol A-Epoxidharzes (Epoxidäquivalent 475) in Methoxypropanol zugegeben. In der Folge wird bei 60°C innerhalb einer Stunde eine Lösung von 189 g Diethanolamin in 176 g Methoxypropanol zugegeben und die Reaktion bis zu einem MEQ-Wert von 1,57 geführt. Nach weiterer Zugabe einer Lösung von 78 g Diethylaminopropylamin in 54 g Methoxypropanol innerhalb einer Stunde wird bei 60°C bis zu einem MEQ-Wert von 1,46 reagiert. Die Temperatur wird auf 90°C und anschließend innerhalb einer weiteren Stunde auf 120°C gesteigert. Bei Erreichen einer Viskosität (GARDNER-HOLD; 6 g Harz + 4 g Methoxypropanol) von I - J wird mit Methoxypropanol auf einen Feststoffgehalt von 65 Gew.-% verdünnt. Das Produkt hat eine Aminzahl von 117 mg KOH/g und eine Hydroxylzahl von 323 mg KOH/g, jeweils auf den Feststoff bezogen.

Das polymere Amin wird durch Umsetzung von 1 Mol Diethylentriamin mit 3,1 Mol 2-Ethylhexylglycidylether und 0,5 Mol eines Bisphenol

A-Epoxidharzes (Epoxidäquivalent 190) in 80 %iger Methoxypropanol-Lösung hergestellt. Das Produkt weist eine Viskosität (DIN 53 211/20°C; 100 g Harz + 30 g Methoxypropanol) von 60 bis 80 Sekunden auf.

5

- b) 134 g Trimethylolpropan werden mit 160 g Malonsäurediethylester versetzt und bis zum Destillationsbeginn (ca. 140 - 150°C) erhitzt. Bei steigender Temperatur (bis 180°C) werden 46 g Ethanol abdestilliert. Nach beendeter Reaktion wird mit 128 g Diethylenglykoldimethylether verdünnt und auf 60°C gekühlt. Anschließend werden 264 g eines Reaktionsproduktes aus 1 Mol Toluylendiisocyanat und 1 Mol Ethylenglykolmonoethylether innerhalb von 4 Stunden zugegeben und bei 60°C auf einen NCO-Gehalt unter 0,02 Milliäquivalent pro g Probe reagiert.

10

15

Das erhaltene Produkt hat einen Feststoffgehalt von 80 ± 2 Gew.-% (30 Minuten, 120°C), eine Viskosität nach GARDNER - HOLD (10 g Produkt + 2 g Diethylenglykoldimethylether) von K und einen Brechungsindex $n_{20/d}$ von 1,4960.

20

- c) Die unter a) und b) erhaltenen Produkte werden im Verhältnis 70 : 30 (bezogen auf Feststoffgehalt) gemischt. Anschließend wird Milchsäure zugegeben, wobei deren zur Erreichung einwandfreier Wasserlöslichkeit erforderliche Menge in Vorversuchen ermittelt wurde. Es wird auf 70°C erhitzt und innerhalb von zwei Stunden Wismutdimethylolpropionat unter Rühren portionsweise in einer solchen Menge zugegeben, daß 1,5 Gew.-% Wismut, bezogen auf Feststoffgehalt, im Ansatz vorhanden sind. Anschließend wird noch 6 Stunden bei 60 - 70°C gerührt und zuletzt mit Methoxypropanol auf einen Feststoffgehalt von 65 Gew.-% verdünnt.

25

30

- d) Entsprechend der Formulierung 100 Teile Bindemittel, 39,5 Teile Titandioxid und 0,5 Teile Ruß wird ein kathodisch abscheidbarer Elektrotauchlack mit 18 Gew.-% Feststoffgehalt in üblicher Weise hergestellt.

35

Beispiel 3

(Herstellung von KTL-Dispersionen)

- 5 a) 832 Teile des Monocarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A (Handelsprodukt Epicote 828) werden mit 830 Teilen eines handelsüblichen Polycaprolactonpolyols (Handelsprodukt CAPA 205) und 712 Teilen Diglykoldimethylether gemischt und bei 70 bis 140°C mit ungefähr 0,3 % BF_3 -Etherat zur Reaktion gebracht bis eine Epoxidzahl von 0 erreicht wird. Zu diesem Produkt (Festkörper 70 %, 2 Äquivalente Carbonat) werden bei 40 bis 80°C in Gegenwart von 0,3 % Zn-Acetylacetonat als Katalysator 307 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 174 Teilen Toluylendiisocyanat (2 Äquivalente NCO) mit 137 Teilen 2-Ethylhexanol unter Zugabe von 0,3 % Benzyltrimethylammoniumhydroxid (Triton B) mit einem NCO-Gehalt von ca. 12,8 % gegeben. Es wird bis zu einem NCO-Wert von ca. 0 umgesetzt und dann mit Diglykoldimethylether auf ca. 70 % Festkörper eingestellt.
- 10
- 15
- 20 b) Zu 1759 Teilen eines Biscarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A (Handelsprodukt Epicote 1001^(R)) werden bei 60 bis 80°C 618 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 348 Teilen Toluylendiisocyanat (80 % 2,4-Isomeres; 20 % 2,6-Isomeres) mit 274 Teilen 2-Ethylhexanol mit einem Rest-NCO-Gehalt von 12,8 % langsam zugegeben unter Katalyse von 0,3 % eines nicht-ionischen Emulgators (Triton B^(R)). Die Reaktion wird bis zu einem NCO-Wert von ca. 0 fortgesetzt. Das Produkt hat einen Feststoffgehalt von 70 %. Zu 860 Teilen Bisexamethylentriamin in 2315 Teilen Methoxypropanol gelöst werden bei einer Temperatur von 20 bis 40°C 622 Teile des Umsetzungsproduktes aus 137 Teilen 2-Ethylhexanol mit 174 Teilen Toluylendiisocyanat unter Benzyltrimethylammoniumhydroxid-Katalyse (0,3 %) zugegeben (NCO-Gehalt ca. 12,8 %) und bis zu einem NCO-Gehalt von ungefähr 0 umgesetzt. Dann werden 4737 Teile des Umsetzungsproduktes b) und 3246 Teile des Reaktionsproduktes a) (jeweils 70 % in Diglykoldimethylether) zugegeben und bei 60 bis 90°C zur Reaktion gebracht. Bei einer Aminzahl von ca. 32 mg KOH/g wird die Reaktion beendet. Das entstehende Produkt wird im Vakuum auf einen Festkörper von ca. 85 % abdestilliert.
- 25
- 30
- 35

c1) Es wird mit 30 mmol Ameisensäure/100 g Harz neutralisiert. Danach wird auf 70°C erhitzt und innerhalb von zwei Stunden Wismutlactat unter Rühren portionsweise in einer solchen Menge zugegeben, daß 1,5 Gew.-% Wismut, bezogen auf Feststoffgehalt im Ansatz vorhanden sind. Anschließend wird noch 6 Stunden bei 60 bis 70°C gerührt. Nach Abkühlen wird mit deionisiertem Wasser in eine Dispersion mit einem Festkörper von 40 Gew.-% überführt.

c2) c1) wird wiederholt mit dem Unterschied, daß nach Zugabe der Ameisensäure kein Erhitzen und keine Zugabe von Wismutsalz erfolgt.

Herstellung von Pigmentpasten

Beispiel 4

Zu 223 Teilen des Pastenharzes nach EP-A-0 469 497 A1 Beispiel 1 (55 %) werden unter einem schnellaufenden Rührwerk 15 Teile Essigsäure (50 %), 30 Teile eines handelsüblichen Netzmittels (50 %) und 374 Teile deionisiertes Wasser gegeben.

Dazu werden 5 Teile RuB, 5 Teile pyrogene Kieselsäure, 25 Teile Dibutylzinnoxidpulver, 38 Teile Bleisilikat und 560 Teile Titandioxid gegeben. Mit deionisiertem Wasser wird auf ca. 50 % Festkörper eingestellt und auf einer Perlmühle vermahlen. Es entsteht eine stabile Pigmentpaste.

Beispiel 5

Beispiel 4 wird wiederholt ohne Zusatz von Bleisilikat.

Beispiel 6

Beispiel 5 wird wiederholt ohne Zusatz von Dibutylzinnoxid.

Beispiel 7

(Herstellung eines wismuthaltigen KTL)

Zu 815,5 Teilen der Dispersion aus Beispiel 3 c1) werden 4,5 Teile Ameisensäure (50 %) und 1760 Teile deionisiertes Wasser gegeben. Unter gutem Rühren werden 420 Teile Pigmentpaste nach Beispiel 6 zugesetzt.

5 **Beispiel 8**

(Herstellung eines blei- und zinnhaltigen KTL)

10 Zu 815,5 Teilen der Dispersion aus Beispiel 3 c2) werden 4,5 Teile Ameisensäure (50 %) und 1760 Teile deionisiertes Wasser gegeben. Unter gutem Rühren werden 420 Teile Pigmentpaste nach Beispiel 4 zugesetzt.

Beispiel 9

(Herstellung eines zinnhaltigen KTL)

15 Beispiel 8 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß 420 Teile der Pigmentpaste aus Beispiel 5 eingesetzt werden.

Beispiel 10

(Herstellung eines blei- und zinnhaltigen KTL)

20 Gemäß EP-A-0 414 199-A2, Tabelle 3, Bindemittelkombination 2 wird ein pigmentierter Kataphoreselack mit einem Festkörpergehalt von 18 Gew.-% hergestellt.

25 **Beispiel 11**

(Herstellung eines zinnhaltigen KTL)

30 Beispiel 10 wird wiederholt ohne Zusatz von basischem Bleisilikat. Dabei enthält der Kataphoreselack 0,5 Teile Ruß, 35,5 Teile Titandioxid, 5 Teile Hexylglykol, jeweils bezogen auf Festharz.

35 Die Lacke aus Beispiel 2 und 7 bis 11 werden durch kathodische Abscheidung auf einseitig elektrolytisch verzinkte Stahlbleche (ST 1405) mit jeweils unterschiedlicher Vorbehandlung (zu Versuchszwecken von der Firma Chemetall vertriebene sogenannte "Bonder"-Bleche, vgl. nachstehende Auflistung) in 20 µm Trockenschichtdicke appliziert und 10 min. bei 175°C (Objekttemperatur) eingebrannt. Nach halbseitigem

Abkleben der nicht-verzinkten Seite wird ein handelsüblicher Füller in 35 μm Trockenschichtdicke beidseitig aufgespritzt und 15 min. bei 165°C (Objekttemperatur) eingebrannt. Danach wird beidseitig ein für die Automobilserienlackierung geeigneter Einschichtdecklack durch Spritzen in 40 μm Trockenschichtdicke aufgetragen und 30 min. bei 130°C (Objekttemperatur) eingebrannt. Danach wird die Abklebung entfernt.

Auflistung der unterschiedlichen Vorbehandlungen:

- 10 A Bonder[®] 26/60/OC (Nickelhaltige Triaktionspritzphosphatierung, chromsäurepassiviert)
- 15 B Bonder[®] 26/D6800/OC (Nickelhaltige Triaktionspritzphosphatierung, passiviert mit Zirkonfluorid)
- C Bonder[®] 2640/60/OC (Nickelfreie Triktiontauchphosphatierung, chromsäurepassiviert)
- 20 D Bonder[®] 2640/D6800/OC (Nickelfreie Triktiontauchphosphatierung, passiviert mit Zirkonfluorid)

Durchgeführte Prüfungen:

- 25 1. Prüfung des Korrosionsschutzes nach VDA-Richtlinie 621-415 auf der nicht-verzinkten Seite, Prüfdauer 10 Zyklen. Angabe der Unterwanderung nach DIN 53 167 in mm (vgl. Tabelle 1).
- 30 2. Prüfung der Haftung am Serienaufbau auf der verzinkten Seite nach DIN 53 151 vor und nach Belastung mit 240 Stunden Konstantklima nach DIN 50 017 (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 1

Korrosionsschutzprüfung, Angaben in mm

	A	B	C	D
Lackbeispiel				
2	1,3	1,3	1,3	1,3
7	1,2	1,2	1,2	1,2
8	1,3	1,3	1,3	1,5
9	1,2	1,3	1,2	1,8
10	1,1	1,1	1,1	1,4
11	1,4	1,4	1,4	1,7

Tabelle 2 Prüfung der Haftung durch Gitterschnitt vor (v) und nach (n) Belastung im Konstantklima

	A	A	B	B	C	C	D	D
	v	n	v	n	v	n	v	n
Lackb								
2	1	1	1	1	1	1	1	1
7	1	1	1	1	1	1	1	1
8	1	1	1	1	1	1	1	2
9	1	1	1	1	1	1	1	2
10	1	1	1	1	1	1	1	2
11	1	1	1	1	1	1	1	2

Ein Vergleich der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführten Beispiele 2 und 7 (jeweils die Versuche B, C und D) zeigt, daß mit der erfindungsgemäßen Arbeitsweise, die eine nickelfreie Phosphatierung und/oder eine Chrom-VI-freie Passivierung und Verwendung von Wismutlactat und/oder Wismutdimethylolpropionat enthaltenden zinnfreien

Elektrotauchlacken einbezieht, die gleichen guten Ergebnisse erhalten werden, wie sie bisher mit Nickel und Chrom(VI) enthaltenden Materialien erzielt wurden.

5

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Lackierung von metallischen Substraten durch
Phosphatierungsbehandlung und elektrophoretische Tauchlackierung,
dadurch gekennzeichnet,
- daß man das metallische Substrat einer Phosphatierungs-
Vorbehandlung und anschließend einer Passivierungs-
Nachbehandlung unterzieht, wobei man die Phosphatierung mit
einer Phosphatierungslösung, die frei von Nickel ist und/oder
wobei man die Passivierung in Abwesenheit von sechswertigem
Chrom durchführt, und
- daß man eine elektrophoretische Tauchlackierung des so
behandelten Metallsubstrats durchführt, wobei man einen
Elektrotauchlack verwendet, der Wismutlactat und/oder
Wismutdimethylolpropionat enthält und frei von Zinn-
verbindungen ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit
einer Phosphatierungslösung arbeitet, die frei von Nickel ist und
die Passivierung in Abwesenheit von sechswertigem Chrom durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man
die Phosphatierung mit einer Zink-, Mangan- und/oder Eisen-haltigen
Phosphatierungslösung durchführt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, daß man die Passivierung mit einer wäßrigen Lösung
durchführt, die 5 bis 10000 ppm gelöstes Titan, Vanadin, Molybdän,
Silber, Zinn, Antimon und/oder eines oder mehrerer der Elemente der
Ordnungszahlen 57 bis 83 in Form anorganischer und/oder organischer
Verbindungen enthält.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Elektrotauchlack verwendet, der Wismutlactat und/oder Wismutdimethylolpropionat in einem Mengenanteil von 0,1 - 5 Gew.-%, berechnet als Wismut und bezogen auf den Bindemittelfestkörper im Elektrotauchlack enthält.
5
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die elektrophoretische Tauchlackierung mit einem kathodischen Elektrotauchlack auf der Basis von selbstvernetzenden oder fremdvernetzenden Bindemitteln mit primären, sekundären und/oder tertiären Aminogruppen, entsprechend einer Aminzahl von 20 bis 250 mg KOH/g und einem Gewichtsmittel der Molmasse (Mw) von 300 bis 10000, deren Aminogruppen zumindest teilweise quarternisiert und/oder neutralisiert vorliegen, durchführt.
10
15
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Lackierung von Kraftfahrzeugkarosserien und deren Teilen verwendet wird.
20
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Grundierung von Kraftfahrzeugkarosserien und deren Teilen innerhalb einer Mehrschichtlackierung verwendet wird.
25
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Lackierung von Metallsubstraten verwendet wird, die aus verschiedenen Metallen zusammengesetzt sind.
30
10. Metallsubstrate in der Form von metallischen Werkstücken, die nach dem Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 9 behandelt wurden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/03648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09D5/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE,A,43 30 002 (HERBERTS GMBH) 23 March 1995 see claims 1-5,8-10 ---	1,2,5-10
A	EP,A,0 509 437 (KANSAI PAINT) 21 October 1992 see claims 1,3 ---	1
A	EP,A,0 138 193 (PPG INDUSTRIES) 24 April 1985 cited in the application see claims 1,4,5,8,11 ---	1
A	WO,A,93 24578 (VIANOVA) 9 December 1993 cited in the application see claims 1-3 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 January 1996

Date of mailing of the international search report

28.02.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Beyss, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC1/EP 95/03648

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4330002	23-03-95	WO-A- 9507319	16-03-95
EP-A-0509437	21-10-92	JP-A- 5065439	19-03-93
		DE-D- 69201259	09-03-95
		DE-T- 69201259	22-06-95
		US-A- 5330839	19-07-94
EP-A-0138193	24-04-85	CA-A- 1254328	16-05-89
		DE-A- 3473885	13-10-88
		JP-A- 60104166	08-06-85
		US-A- 4617331	14-10-86
WO-A-9324578	09-12-93	AT-A- 112292	15-11-93
		AT-A- 257192	15-12-94
		AU-B- 4293693	30-12-93
		BG-A- 99193	29-09-95
		CN-A- 1079236	08-12-93
		CZ-A- 9402796	15-03-95
		EP-A- 0642558	15-03-95
		HU-A- 70871	28-11-95
		JP-T- 7506870	27-07-95
		SI-A- 9300285	31-12-93
		SK-A- 141594	10-05-95
		ZA-A- 9302977	28-12-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03648

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09D5/44

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE,A,43 30 002 (HERBERTS GMBH) 23. März 1995 siehe Ansprüche 1-5,8-10 ----	1,2,5-10
A	EP,A,0 509 437 (KANSAI PAINT) 21. Oktober 1992 siehe Ansprüche 1,3 ----	1
A	EP,A,0 138 193 (PPG INDUSTRIES) 24. April 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,4,5,8,11 ----	1
A	WO,A,93 24578 (VIANOVA) 9. Dezember 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-3 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Januar 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28.02.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (- 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (- 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beamteter

Beyss, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03648

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4330002	23-03-95	WO-A- 9507319	16-03-95
EP-A-0509437	21-10-92	JP-A- 5065439	19-03-93
		DE-D- 69201259	09-03-95
		DE-T- 69201259	22-06-95
		US-A- 5330839	19-07-94
EP-A-0138193	24-04-85	CA-A- 1254328	16-05-89
		DE-A- 3473885	13-10-88
		JP-A- 60104166	08-06-85
		US-A- 4617331	14-10-86
WO-A-9324578	09-12-93	AT-A- 112292	15-11-93
		AT-A- 257192	15-12-94
		AU-B- 4293693	30-12-93
		BG-A- 99193	29-09-95
		CN-A- 1079236	08-12-93
		CZ-A- 9402796	15-03-95
		EP-A- 0642558	15-03-95
		HU-A- 70871	28-11-95
		JP-T- 7506870	27-07-95
		SI-A- 9300285	31-12-93
		SK-A- 141594	10-05-95
		ZA-A- 9302977	28-12-93